

Partial English Translation of
LAID OPEN unexamined
JAPANESE PATENT APPLICATION

Publication No. 52-114276

Claims on pages 1 to 2 and line 8 of the lower right column on page 3 to line 10 of the left column on page 4

2. Claims

(1) A method for adhering a layer of a photoresist material directly on a surface of a nitride layer, comprising the steps of:

immersing the surface of a nitride in a treatment solution of a temperature of approximately 70 to 76 °C for approximately 10 minutes;

cleaning the surface of the nitride for removing a trace of the treatment solution;

baking the surface of the nitride for removing a trace of the treatment solution; and

supplying a photoresist layer onto the surface of the treated nitride.

(2) The method claimed in Claim 1, characterized in that the treatment solution is prepared by each of the steps of:

preparing a mixture of xylene and trichloroethylene in a capacity factor of 1 to 1;

heating the mixture to a temperature of approximately 70 to 76 °C and;

adding trichlorophenylsilane to the mixture of xylene and trichloroethylene, in a capacity factor of 1 to 40.

(3) The method claimed in Claim 2, characterized in that the surface of the nitride layer is cleaned by each of the steps of:

cleaning it in trichloroethylene;

ultrasonic-cleaning it in trichloroethylene;

cleaning it in xylene; and

ultrasonic-cleaning it in xylene.

(4) The method claimed in Claim 3, comprising the step of centrifugally

drying the surface of the nitride layer in pure nitride gas for approximately 2 minutes at a room temperature.

(5) The method claimed in Claim 4, comprising the step of baking the nitride layer for approximately 45 minutes at a temperature of approximately 150 °C.

(6) A method for manufacturing a semiconductor device having a nitride layer, wherein:

a step of supplying a photoresist onto a nitride layer includes the steps of;

previously treating the surface of the nitride layer for allowing it to receive the photoresist layer; and

supplying a photoresist layer directly onto the surface of the nitride layer which is previously treated.

(7) The manufacturing method claimed in Claim 6, wherein:

the step of previously treating the surface of the nitride layer includes the steps of;

immersing the surface of the nitride layer in a treatment solution of a high temperature;

cleaning the nitride layer for removing a trace of the treatment solution; and

baking the surface of the nitride layer for removing a trace of the treatment solution.

(8) The manufacturing method claimed in Claim 7, wherein:

the treatment solution is prepared by each of the steps of;

preparing a mixture of xylene and trichloroethylene in a capacity factor of 1 to 1; and

adding trichlorophenylsilane to the mixture solution of xylene and trichloroethylene, in a capacity factor of 1 to 40,

the method includes the step of immersing the surface of the nitride layer in the treatment solution and then, heating the treatment solution to a temperature of approximately 70 to 75 °C.

(9) The manufacturing method claimed in Claim 8, wherein the step of cleaning the surface of the nitride layer includes each of the steps of;

cleaning it in trichloroethylene;

ultrasonic-cleaning it in trichloroethylene;

cleaning it in xylene; and
ultrasonic-cleaning it in xylene.

(10) The manufacturing method claimed in Claim 9, comprising the step of centrifugally drying the surface of the nitride layer in pure nitride gas for approximately 2 minutes at a room temperature.

(11) The manufacturing method claimed in Claim 10, wherein the surface of the nitride layer is subjected to heat treatment for approximately 45 minutes at a temperature of approximately 150 °C.

(12) The manufacturing method claimed in Claim 6, wherein the surface of the nitride layer is treated with a solution of rare trichlorophenylsilane.

From line 8 of the lower right column on page 3 to line 10 of the left column on page 4

Next, an embodiment of the present invention will be described in detail with reference to Figure 1. Figure 1 is a flow chart showing each step of procedure for adhering the photoresist mask to the silicon nitride layer. As a condition for pretreatment of the nitride layer, there is prepared a mixture of electron-grade xylene and trichloroethylene each having a high purity in a capacity factor of 1 : 1. Subsequently, the mixture is heated at a temperature of approximately 70 ± 3 °C, and then, electron-grade trichlorophenylsilane is added to the mixture of xylene and trichloroethylene, in a capacity factor of 1 to 40. As a result, a treatment solution of trichlorophenylsilane (TCPS) can be prepared.

The treatment solution of TCPS is kept at a temperature of approximately 73 ± 3 °C during the time when a semiconductor wafer having the nitride layer to be exposed is immersed therein. The semiconductor wafer is immersed for approximately 10 minutes in the TCPS treatment solution which is kept at a temperature of approximately 73 ± 3 °C. Further, the semiconductor wafer is taken out from the TCPS solution and is cleaned for approximately 30 seconds in a container of electron-grade trichloroethylene which is kept at a room temperature. Thereafter, the container having the wafer therein is subjected to an ultrasonic-cleaning for approximately 5 minutes.

公開特許公報

昭52—114276

⑪Int. Cl.²
H 01 L 21/302

識別記号

⑫日本分類
99(5) C 3庁内整理番号
7113—57

⑬公開 昭和52年(1977)9月24日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全4頁)

⑭半導体装置の製造方法

⑯特 願 昭52—27131

⑰出 願 昭52(1977)3月14日

優先権主張 ⑱1976年3月18日 ⑲アメリカ国
⑳668167㉑発 明 者 マイケル・レイモンド・ガレット
ト
アメリカ合衆国カリフォルニア⑳出 願 人 エヌ・シー・アール・コーポレ
ーション
アメリカ合衆国オハイオ州デ
イトン市メイン・アンド・ケイ
ストリート (番地なし)

㉒代 理 人 弁理士 斉藤 勲 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

半導体装置の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 約10分間、約70℃～76℃の処理液中に
窒化物の表面を浸す段階と、処理液の痕跡を除去するために窒化物の表面
を洗浄する段階と、処理液の痕跡を除去するために窒化物の表面
を焼く段階と、処理された窒化物の表面にホトレジスト層を
供給する段階とから成り、窒化物層の表面に直接ホトレジスト
材料の層を被着する方法。

(2) 処理液は、

キシレン1部とトリクロロ^{ロエ}チレン1部の容積比
から成る混合物を準備し、

前記混合物を約70℃～76℃に加熱し、

前記キシレン・トリクロロ^{ロエ}チレン混合物40部に対しトリクロロフェニール^シンを1部の容
積比で加える各段階により造られたものであることを特徴とす
る特許請求の範囲第1項記載の方法。

(3) 窒化物層の表面は、

トリクロロ^{ロエ}チレン中で前記窒化物層の表面を洗
浄し、トリクロロ^{ロエ}チレン中で前記窒化物層の表面を
超音波的に清洗し、

キシレン中で前記窒化物層の表面を洗浄し、

キシレン中で前記窒化物層の表面を超音波的
に清洗する各段階により清洗されるようにしたことを特徴と
する特許請求の範囲第2項記載の方法。(4) 常温で約2分間、純粋窒素ガス中で窒化物層
の表面を遠心乾燥する段階を含む特許請求の範囲
第3項記載の方法。(5) 約150℃の温度で約45分間前記窒化物層
を焼処理する段階を含む特許請求の範囲第4項記
載の方法。

(6) 窒化物層を有する半導体装置を製造する方法において、

窒化物層にホトレジストを供給する処理段階は、

ホトレジスト層を受入れるように窒化物層の表面を予め処理する段階と、

予め処理された窒化物層の表面に直接ホトレジスト層を供給する段階とから成る半導体装置の製造方法。

(7) 窒化物層の表面を予め処理する段階は、

高温の処理液中に窒化物層の表面を浸す段階と、

処理液の痕跡を除去するために窒化物層を清洗する段階と、

処理液の痕跡を除去するために窒化物層の表面を焼^{EX}処理する段階

とから成る特許請求の範囲第6項記載の製造方法。

(8) 処理液は、

キシレン1部とトリクロレチレン1部の容積比から成る混合物を準備し、

3

シ^ランから成る溶液で処理されるようにした特許請求の範囲第6項記載の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

例えば、金属窒化物酸化物半導体(MNOS)装置のような半導体の製造過程において、エッチング段階又は拡散段階のどちらかを行なうために、選ばれた部分を露出するべく半導体ウエハの表面に各種マスク工程を加える必要がある。そのような方式の代表的なものはNPN又はPNP型単結晶電界効果トランジスタのような半導体装置の製造方法である。従来、それら装置の能動部分は半導体本体の表面の選ばれた露出部分に適切な不純物を拡散することによつて形成され、P型接合又はN型接合のどちらかが形成される。製造された装置が適当に動作するためには各接合は分離されていなければならない。すなわち、各接合はその寸法が非常にきわどい許容度を維持する特定部分のみを占有しなければならない。同様にして、半導体本体への不純物の拡散又は注入は等しくきわどい許容度を維持されなければならない、それらの

5

前記キシレン・トリクロ^{ロエ}チレン混合液40部に^シに対してトリクロ^{ロエ}フェニール^シ1部の容積比でそれを加える

各段階で造られ、前記処理液中に前記窒化物層表面を浸して約70℃~75℃の温度に加熱する段階を含む特許請求の範囲第7項記載の製造方法。

(9) 窒化物層表面は、

トリクロ^{ロエ}チレン中で洗浄し、

トリクロ^{ロエ}チレン中で超音波的に清洗し、

キシレン中で洗浄し、

キシレン中で超音波的に清洗する

各段階により清洗される段階を含む特許請求の範囲第8項記載の製造方法。

(10) 常温で約2分間純粋窒素ガス中で窒化物層の表面を遠心^丸乾燥する段階を含む特許請求の範囲第9項記載の製造方法。

(11) 窒化物層表面は約45分間約150℃の温度で焼処理されるようにした特許請求の範囲第10項記載の製造方法。

(12) 窒化物層の表面は希トリクロ^{ロエ}フェニール^シ

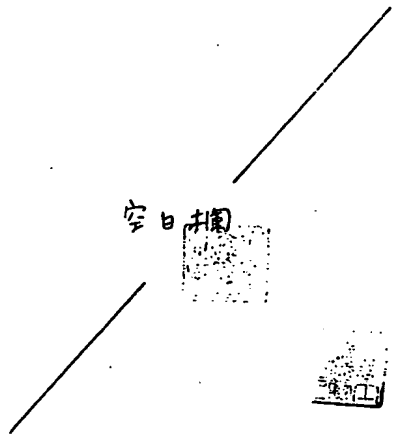
4

目的を達成するためには、半導体材料の表面は、通常、処理されるべき部分のみが露出され、残余の部分はそのような処理から保護されるような開口部を作成する方法によつてマスクされる。

過去において、先行技術は各種マスク工程を開発し、他の部分を保護するような開口部を作成して希望しない部分を保護するようにしている。主なマスク工程はスペクトルの可視部分のエネルギーに露出された後で重合させられ、不溶性となることが出来る材料から成るホトレジストの被膜又は層の使用によつて完成することができる。そこで、ホトレジストは選択的に可視光線、例えば、それ以上の処理から保護されることを希望する部分にホトレジストが重合化されるような可視光線で照射され、次いで、露光されなかつた部分は露光部分に影響を与えないような溶剤によつて除去される。従つて、ウエハの表面上に重合化されるホトレジストの被膜を形成するということは拡散段階に使用するに適したよく限定された開口部を提供することになる。更に、この処理工程はこの

6

処理の段階において、この処理工程で前もつて被着された材料の一定部分を除去するためのエッチング段階を必要とする場合に使用されることができるといふ他の利用性を有する。例えば、2酸化シリコン層をエッチングすることを希望する場合には、ホトレジスト層は2酸化シリコン(SiO_2)層のエッチングに使用される弗化水素溶液に不溶であり、2酸化シリコン(SiO_2)層から剥離ないものが使用される。



トを窒化物層に接着可能であり、使用者が直接窒化物層にホトレジストを被着することができるような手段を提供することができれば、マスク用酸化物(SiO_2)層の高密度化の必要性及び2回行なうエッチング手段の必要性を省くことにより相当大きな時間と金額とを節約することができるということは明らかである。

従つて、この発明の重要な目的は、処理時間を短縮することができる窒化物層用のホトレジスト・マスクを提供することである。

この発明の他の重要な目的は、窒化物層に直接供給することができ、簡単にひきはがし可能であつて、窒化物層がエッチングされている間窒化物層上に被着され得るホトレジスト・マスクを提供することである。

更に、この発明の他の重要な目的は、窒化物層の表面に直接供給し得る接着性ホトレジストであつて、それによつて半導体装置の処理時間が減少されるようにしたホトレジストを提供することである。

特開昭52-114276(3)

しかしながら、ホトレジストは窒化物層との間に接着性を欠くという重大な欠点を有する。

そのため従来技術では窒化物層をエッチングしたい場合には時間浪費段階である中間段階を経なければならなかつた。この中間段階は、マスク用酸化物層(SiO_2)を供給することから成り、それは後で SiO_2 マスク層の上に被着されるホトレジスト層への接着性とエッチング特性の改良のために SiO_2 層に高密度手段が施こされる。その後ホトレジストが供給され、マスクとして使用されてマスク用シリコン酸化物層をエッチングする。その後ホトレジスト層は除去される。次いで、酸化物(SiO_2)層はマスクとして使用され、窒化物層がエッチングされる。この方式は明らかに余分な時間及び人手を要し、装置の製造原価を上昇させる。例えば、十分な厚さのマスク用酸化物層をウエハに供給するには少くも $1 \cdot \frac{1}{2}$ 時間を要し、マスク用酸化物を適切に高密度化するために少くも更に1時間を要する。

従つて、エッチング段階において、ホトレジス

この発明によると、半導体ウエハ上にシリコン窒化物層が被着された後で、窒化物層を持つたウエハはトリクロロフェニルシラン(trichlorophenylsilane)溶液で処理された後で焼処理され、その後ホトレジストが被着される。その結果生じた被膜はその後に受けるべきエッチング処理に十分耐え得る接着性を有するものである。

次に第1図に従いこの発明の実施例を詳細に説明する。第1図は、シリコン窒化物層にホトレジスト・マスクの被着を行なうための手順の各段階を表わした流れ図である。窒化物層の前処理条件は高純度の電子級キシレン(xylene)と電子級トリクロロフェニルシランの1:1容積比から成る混合物をまず用意することによつて開始される。次に、その混合物は約 $70^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ の温度で加熱されて後キシレン・トリクロロフェニルシラン混合物の容積各4.0部に対して電子級トリクロロフェニルシラン1部が加えられる。それによつて、トリクロロフェニルシラン(trichlorophenylsilane = T O P S)処理溶液が作られる。

TOPS処理溶液は、露光される窒化層を持つ半導体ウエハがその中に浸たされているときに約 $73^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ の温度に維持される。半導体ウエハは約 $73^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ の温度に維持されているTOPS処理溶液中に約10分間維持される。次に、半導体ウエハはTOPS溶液から取出され、まず、室温に維持されている電子級トリクロロ^{ロエ}エチレンの容器内で約30秒間洗浄され、その後、ウエハを入れた容器は約5分間超音波による清洗段階を受ける。

次に、ウエハはトリクロロ^{ロエ}エチレンから取出され、室温に維持されている電子級キシレンが満たされている容器中で洗浄される。キシレンの容器中で約30秒間洗浄した後でウエハを含むキシレン溶液は約5分間超音波清洗処理が施こされる。

ウエハはキシレン溶液から取出された後で約2〜3分間室温に維持されている純粋窒素ガス中で遠心乾燥される。次いでウエハはオープンの中に入れられ、約 $150^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ の温度下で約45分間焼処理される。

以上述べた処理後において、ホトレジスト層は窒化物層の上に直接被せられ、それは化学的に除去されるまでそのまま接着される。このようにして処理されたホトレジストはその後に行なわれる弗化水素酸によるエッチング処理においても窒化物層から剥がされることはない。

4. 図面の簡単な説明

第1図はシリコン窒化物層に接着性ホトレジストの被着を行なうまでの手順を表わした流れ図である。

11

12

